

Dialog000310.LOG

Forming PN junction of zinc-chalcogenide crystal for blue LED - by  
arranging N-type crystal contg. selenium and/or sulphur in open reacting  
vessel, diffusing Gp-I element in crystal NoAbstract Dwg 1,2/4  
Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001  
Patent Family:  
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week  
JP 2094672 A 19900405 JP 88247189 A 19880930 199020 B  
Priority Applications (No Type Date): JP 88247189 A 19880930  
Title Terms: FORMING; PN; JUNCTION; ZINC; CHALCOGENIDE; CRYSTAL; BLUE; LED;  
ARRANGE; N; TYPE; CRYSTAL; CONTAIN; SELENIUM; SULPHUR; OPEN; REACT;  
VESSEL; DIFFUSION; GROUP-I; ELEMENT; CRYSTAL; NOABSTRACT  
Derwent Class: L03; U11; U12  
International Patent Class (Additional): H01L-021/36; H01L-033/00  
File Segment: CPI; EPI

1/5/5  
DIALOG(R)File 352:DERWENT WP1  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003453206  
WPI Acc No: 82-06385E/198204  
Semiconductor junction made in monocrystalline binary cpd. - esp. zinc  
selenide which is doped with gold to form LED emitting blue light  
Patent Assignee: NISHIZAWA J (NISH-I)  
Inventor: NISHIZAWA J  
Number of Countries: 005 Number of Patents: 008  
Patent Family:  
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week  
FR 2484703 A 19811218 198204 B  
GB 2081011 A 19820210 GB 8117956 A 19810611 198206  
JP 57007171 A 19820114 JP 8081212 A 19800616 198208  
DE 3123232 A 19820408 DE 3123232 A 19810611 198215  
US 4389256 A 19830621 198327  
DE 3123232 C 19831229 198402  
GB 2081011 B 19841128 198448  
JP 87005338 B 19870204 198708

Priority Applications (No Type Date): JP 8081212 A 19800616  
Patent Details:  
Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent  
FR 2484703 A 13

Abstract (Basic): FR 2484703 A  
A pn junction is made in a monocrystalline semiconductor cpd. of  
type II-VI and with one type of conductivity, pref. n-type; this  
crystal is obtd. by the cooling of a liq. phase. The monocrystal is  
placed in an inert atmos. for the diffusion of a dopant of opposite  
conductivity into the crystal; and the dopant is pref. gold.  
The monocrystal is pref. ZnSe heated to 300-400 deg.C in an argon  
atmos. so gold can be diffused into the crystal or form an alloy in the  
crystal. The ZnSe is pref. grown from a liq. phase while keeping the  
pressure of Se vapour at a specified value; and the ZnSe is pref.  
heated before the pn junction is formed.  
LEDs emitting light with a wavelength below 550 nm can be obtd..  
e.g. blue-violet.

1  
Title Terms: SEMICONDUCTOR; JUNCTION; MADE; MONOCRYSTAL; BINARY; COMPOUND;  
ZINC; SELENIDE; DOPE; GOLD; FORM; LED; EMIT; BLUE; LIGHT  
Index Terms/Additional Words: DIODE  
Derwent Class: L03; U11; U12  
International Patent Class (Additional): C30B-011/00; C30B-029/48;  
C30B-031/00; H01L-021/38; H01L-033/00  
File Segment: CPI; EPI

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-7171

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 33/00  
21/208

識別記号

庁内整理番号

7739-5 F

7739-5 F

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ZnSePn接合の製造方法

⑮ 発明者 伊東一臣

足利市利保町1020番地新山団地  
7号館48号

⑯ 特 願 昭55-81212

⑰ 出 願 昭55(1980)6月16日

⑱ 出 願 人 西澤潤一

⑲ 発 明 者 西澤潤一

仙台市米ヶ袋1丁目6番16号

仙台市米ヶ袋1丁目6番16号

明 細 書

1. 発明の名称 ZnSePn接合の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 温度差法液相成長法によって製作された n 形の実質的に ZnSe である単結晶を基板結晶としアクセプタ不純物を合金または拡散により導入して Pn 接合を得る方法において前記導入するアクセプタ不純物が金であり前記導入を不活性ガス中で行うことを特徴とする ZnSePn 接合の製造方法。

(2) 前記温度差法液相成長において Se の蒸気圧を所定の値に制御することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の ZnSePn 接合の製造方法。

(3) 前記導入の温度が 400℃ から 300℃ の範囲から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項ないし第 2 項記載の ZnSePn 接合の製造方法。

(4) 前記 n 形の ZnSe 単結晶を得るために温度差法液相成長で製作された ZnSe 単結晶を Pn

接合の形成に先だって亜鉛中で熱処理することとを特徴とする特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項記載の ZnSePn 接合の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体 Pn 接合の製造方法に関し、特に ZnSePn 接合の製造方法に関する。

Ⅰ-VI 化合物半導体は通常の方法で作られたものは Pn 接合を製作することが極めて困難である。すなわち ZnSe 結晶の場合には n 形結晶はドナ不純物の添加および Zn 雰囲気中での熱処理によって n 形結晶が得られる。しかしながら P 形結晶を得ようとしてアクセプタを結晶成長に際してあるいは n 形結晶中に不純物拡散や合金法により導入しようとするもアクセプタ不純物の量に応じてドナとしてふるまう欠陥が生じて補償されてしまう。いわゆる自己補償効果を生ずる。この欠陥は ZnSe の場合は Se の蒸気圧が大なため生ずる Se 空格子点あるいはその複合体である。このような自己補償効果の結果、結晶は n 形であるか又は非常に高抵抗体と

なり、実用的なP形領域が得られなかった。本願発明はこのようなⅡ-Ⅳ化合物で通常見られる欠点を克服し、実用的なPn接合を製造する方法を与えるものである。まず基板用ZnSe結晶としては同一出願人の特許願「Ⅱ-Ⅳ族化合物半導体の結晶成長法」に提案されているようなSe蒸気圧を制御した温度差法液相成長法で製作した単結晶基板を用いることが望ましい。

すなわちこの方法によればPn接合製造のための基板結晶中のSe空格子点の密度を、あらかじめ拡散せんとする不純物の密度よりも低くあるいは同程度にしておくことができる。

成長溶媒としてはTeを主成分として用いた場合は結晶中に少量のTeを含有するが禁制帯巾の変化はごくわずかなので実質的にZnSe結晶とみなし得る。1000℃以下で成長した場合Te含有量は1%以下にできる。したがって基板のZnSe結晶中のストイキオメトリ(化学量論的組成)からのずれは通常のブリッジマン法で得られた結晶のそれと比して著しく小さい。

一つの方法としては結晶成長に際してドナ不純物を添加することであるが、そうすると拡散によりPn接合を製作しようとした場合ドナ不純物量を非常に低くしないとこれを補償してあまりあるP形領域を形成することは困難となる。そこで一つの方法として無添加で蒸気圧制御法で得られた結晶を一たん比較的低温でZnメルト中で熱処理して少しストイキオメトリからのずれをSe欠乏側へシフトさせてn形低抵抗結晶を得る。具体的にはZnメルト中で900℃あるいはそれ以下で約一日熱処理する。その結果n形で0.1~1Ωcmの比抵抗の結晶が得られる。この場合、折角Se空格子点の少ない結晶をZn中熱処理で再び増してn形としている欠点はあるが、p形不純物を残留不純物としてしか含んでいないので、その後のアクセプタ不純物拡散あるいは合金を低密度で行えるという長所をそなえている。n形領域の比抵抗をもつと高くするという犠牲によってさらにストイキオメトリからのずれの少ないp形基板を得ることができ

Se蒸気圧制御された結晶中のSe空格子点の密度 $n_v$ と蒸気圧制御されずに作られた結晶中のSe空格子点の密度 $n_v^0$ の比はおよそ

$$n_v/n_v^0 \approx P_{Se}^e/P_{Se}$$

で与えられる。 $P_{Se}^e$ は蒸気圧制御法におけるSe蒸気圧、 $P_{Se}$ はSe蒸気圧を加えないときのいわゆる平衡圧である。たとえば同じ900℃で蒸気圧制御せずにZnSeを温度差法液相成長したとき $P_{Se}^e$ は0.1 Torr以下また900℃で加えうるSe蒸気圧は $10^3$  Torr以上だから前記式の比はおよそ $10^4$ に達する。一方ブリッジマン法でZnSeを成長する場合融点1500℃近くで成長するので一層ストイキオメトリからのずれは著しいのでとうていPn接合の製作に適さない。ところでこのようにして製作されたZnSe結晶は不純物添加を行わない場合には非常に高抵抗であり、n形基板結晶として必要な比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ 以下の値が得られない。これはZnSeの真性キャリア密度は室温では著しく低いので当然のことである。n形結晶を得るには

る。たとえばZnメルト中で800℃~600℃で熱処理すれば比抵抗は前記より高くはなるがn形結晶として使用しえる。

Zn中熱処理に際して意識的にZnメルト中にアクセプタたとえばBiを投入しておきn形基板結晶中のバックグラウンド不純物が主としてアクセプタであるようにしておくことはその後のアクセプタ拡散または合金において容易にP形にできるという長所がある。たとえば900℃でZn中で熱処理する場合Znメルト中に若干量のBiを添加しておく。

次に、このようにして得られたn形結晶に不純物拡散または合金法によってアクセプタ不純物を導入する。導入する不純物としては、たとえばAuを用いる。第一図のように基板の一つの面にSnを5%含むInを乗せ反対面にはAuを蒸着する。

しかるのち基板を入れた石英管を真空に引き超高純度アルゴンガス(SN)を流し400℃~300℃の温度に望ましくは350℃~330℃にた

たとえば1分間ほど保持し徐冷する。

このようにしてAuをアクセプタとしてPn接合が形成されるとそのI-V特性は第2図のようになり順方向立上り電圧は20V以上である。ところが、Pn接合が形成されないうえに単にAuがショットキー接合として働くと順方向の立上り電圧は0.7V程度に下る。またPn接合が形成されると順方向に電流を流した状態で発光を生ずるがショットキー接合では順方向での発光は観測されないからその区別は容易である。

アルゴンガスを使う理由はAuの合金又は拡散中に結晶中よりSeが蒸発しストイキオメトリからのずれが大きくなることを防ぐことにある。アルゴンガスによつては本質的にはSeの分圧は制御されないが、大気圧程度の不活性ガスの下では實際上Seの蒸発は相当有効におさえられるのである。したがってアルゴンに限らずN<sub>2</sub>などの他の不活性ガスでもよいわけである。ただし反応性が極めて少いという点でア

ルゴンはすぐれている。

第1図のようにArを成長中流しておく方法がある。第1図<sup>1</sup>は基板ZnSe結晶、2は金属蒸膜であり、4はArガスの流れを示す。この際3に示すようにSeのベセルを温度T<sub>2</sub>の所におきAr中にSeの分圧が加わるようにするとよい。T<sub>2</sub>はかならずしもT<sub>1</sub>より低くなくてもよくたとえばT<sub>1</sub>=350℃、T<sub>2</sub>=400℃でもよい。また成長系はアルゴンを流すかわりに封じ切りの石英管中に第1図と同様に基板結晶、Se溜めを配置しアルゴンを1気圧で封入してもよい。この効果も合金又は拡散温度が高くなるとSe蒸気圧が高くなると効力が低下するからできるだけ低温で行われることが望ましい。たとえばAuをアクセプタ不純物とするときは350°~330°という低温でPn接合が形成できる利点がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はPn接合の製造方法を示す概略図と温度分布を示す図である。



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**